

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-200895

(43)Date of publication of application : 02.09.1991

(51)Int.Cl.

C10M105/38
 C10M169/04
 //(C10M169/04
 C10M107:32
 C10M107:34
 C10M105:38
 C10M105:42
 C10M137:02
 C10M137:04
 C10M129:66
 C10M105:18
 C10M129:18)
 C10N 40:30

(21)Application number : 01-341244

(22)Date of filing : 28.12.1989

(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

(72)Inventor : HASEGAWA HIROSHI

ISHIDA NOBORU

SASAKI UMEKICHI

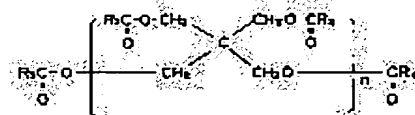
ISHIKAWA TATSUYUKI

(54) REFRIGERATOR OIL FOR USE IN CHLORINE-FREE FLUOROCARBON REFRIGERANT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a lubricating oil for use in a chlorine-free fluorocarbon refrigerant, wherein good compatibility with the chlorine-free fluorocarbon and good electrical insulating properties are achieved, by compounding a pentaerythritol ester having a specific structure as the principal component.

CONSTITUTION: A refrigerator oil for use in a chlorine-free fluorocarbon refrigerant consists mainly of a pentaerythritol ester shown by the formula (where R1 to R4 are the same or different 3-11C and preferably 3-7C linear chain alkyls, 3-15C and preferably 4-11C branched alkyls and 6-12C and preferably 6-8C cycloalkyls; the linear chain alkyl groups should amount to 60% or less and preferably 50% or less of the total alkyl groups; and (n) is 1 to 3) (e.g. tetraester of pentaerythritol with 2-ethylhexanoic acid). The refrigerator oil has good compatibility with chlorine-free fluorocarbon such as HFC-134a and has good wear resistance and nonhygroscopic properties.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-200895

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月2日

C 10 M 105/38
169/04

8217-4H
※

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全9頁)

⑮ 発明の名称 非塩素系フロン冷媒用冷凍機油

⑯ 特 願 平1-341244

⑰ 出 願 平1(1989)12月28日

⑱ 発 明 者 長 谷 川 宏 神奈川県横浜市中区根岸加曽台1番地の1
⑱ 発 明 者 石 田 昇 神奈川県川崎市中原区井田中ノ町340
⑱ 発 明 者 佐々木 梅吉 神奈川県川崎市多摩区宿河原6-7-13
⑱ 発 明 者 石 川 達之 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岩井町338
⑲ 出 願 人 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号
⑳ 代 理 人 弁理士 伊東 辰雄 外1名

最終頁に続く

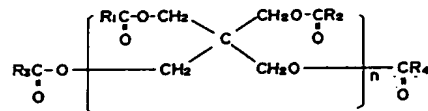
明 細 書

1. 発明の名称

非塩素系フロン冷媒用冷凍機油

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



[式中、R₁～R₄は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数3～11の直鎖アルキル基、炭素数3～15の分枝アルキル基および炭素数6～12のシクロアルキル基よりなる群から選ばれる基を示し、直鎖アルキル基の割合は全アルキル基に対し80%以下であり、またnは1～3の整数を示す]

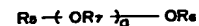
で表されるペンタエリスリトールエステルを主成分とすることを特徴とする非塩素系フロン冷媒用冷凍機油。

2. 前記ペンタエリスリトールエステルを基油

とする請求項1に記載の非塩素系フロン冷媒用冷凍機油。

3. (I) 前記ペンタエリスリトールエステル、並びに

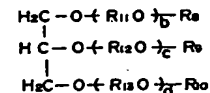
(II) 一般式



[式中、R₅およびR₆は水素または炭素数1～18のアルキル基を示し、R₇は炭素数2～4のアルキレン基を示し、aは5～10の整数を示す]

で表されるポリオキシアルキレングリコールまたはそのエーテル、

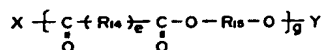
一般式



[式中、R₈～R₁₀は水素または炭素数1～18のアルキル基を示し、R₁₁～R₁₃は炭素数2～4のアルキレン基を示し、b～dは5～7の整数を示す]

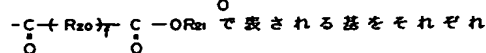
で表されるポリオキシアルキレングリコールグリセロールエーテル、

一般式



〔式中、Xは $-\text{OR}_{16}$ または $-\text{O}-\text{R}_{17}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \end{array} \end{array}-\text{R}_{18}$ で

表される基、Yは $-\begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{R}_{19} \\ \text{---} \text{O} \end{array}$ または

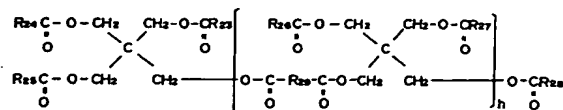


表される基、Yは $-\begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{R}_{19} \\ \text{---} \text{O} \end{array}$ または $-\begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{R}_{20} \end{array} \end{array} \left[\begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{O} \text{---} \text{R}_{21} \end{array} \end{array} \right]_f$ で表される基をそれぞれ示し、また R_{14} および R_{15} は炭素数1~8のアルキレン基、 R_{16} および R_{17} は炭素数2~18のアルキレン基、 R_{18} および R_{19} は炭素数1~15のアルキル基、 R_{20} および R_{21} は炭素数1~14のアルキル基をそれぞれ示し、さらにeおよびfは0または1の数を、nは0~30の整数をそれぞれ示す〕

で表されるエステル、

一般式

特開平3-200895 (2)



〔式中、 $\text{R}_{22} \sim \text{R}_{23}$ は炭素数3~15のアルキル基、 R_{24} は炭素数1~8の2価の炭化水素基を示し、またhは1~5の整数を示す〕

で表されるペンタエリスリトールジカルボン酸エステル、

からなる群より選ばれる少なくとも1種の油の混合油を基油とする請求項1に記載の非塩素系フロン冷媒用冷凍機油。

4. (1) 前記ペンタエリスリトールエステルが、冷凍機油に対し、50重量%を超える量配合されている請求項3に記載の非塩素系フロン冷媒用冷凍機油。

5. 冷凍機油全量に対し、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステルおよび亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン

化合物0.1~5.0重量%を必須成分として含有する請求項1~4のいずれかに記載の非塩素系フロン冷媒用冷凍機油。

6. 冷凍機油全量に対し、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルおよびエポキシ化植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物0.1~5.0重量%を必須成分として含有する請求項1~5のいずれかに記載の非塩素系フロン冷媒用冷凍機油。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、非塩素系フロン冷媒用冷凍機油に関し、詳しくは、特定の構造を有するペンタエリスリトールエステルを主成分とする、各種性能に優れた非塩素系フロン冷媒用冷凍機油に関するものである。

〔従来の技術および発明が解決しようとする課題〕

従来から、冷凍機油としては、40℃における動粘度が10~200 cStのナフテン系鉱油、パラフ

イン系鉱油、アルキルベンゼン、ポリグリコール系油、エステル油およびこれらの混合物またはこれらの各種基油に添加剤を配合したものが一般的に使用されている。

一方、冷凍機に用いられるフロン系冷媒としては、CFC-11、CFC-12、CFC-113、HCFC-22等が使用されている。

これらのフロン系冷媒のうち、CFC-11、CFC-12、CFC-113等の炭化水素の全ての水素を塩素を含むハロゲンで置換した形のフロンは、オゾン層破壊につながるとして規制の対象となっている。従って、HFC-134aやHFC-152a等の非塩素系フロンがCFCの代替として使用されつつあるが、特に、HFC-134aは、従来から家庭用冷蔵庫、エアコン等の多くの冷凍機に使用されているCFC-12と熱力学的物性が類似しており、代替冷媒として有力である。

冷凍機油には種々の要求性能があるが、冷媒との相溶性は、冷凍機の潤滑性およびシステム効率の面から極めて重要である。しかしながら、ナフ

特開平3-200895(3)

テン系鉱油、パラフィン系鉱油、アルキルベンゼンおよび従来から知られているエステル油等を基油とした冷凍機油はHFC-134a等の非塩素系フロンとの相溶性がほとんどないため、HFC-134aとの組み合わせで使用すると、常温において二層分離を起こし、冷凍システム内で最も重要な油戻り性が悪くなって冷凍効率の低下あるいは潤滑性が不良となって圧縮機の焼付き発生等の実用上様々な不都合が発生し使用に耐えない。またポリグリコール類も高粘度指数を有する冷凍機油として知られており、例えば特公昭57-42119号公報、特公昭61-52880号公報、特開昭57-51795号公報等に記載されている。しかるにこれら先行技術に具体的に開示されているポリグリコール油ではやはりHFC-134aとの相溶性が十分でないため上記と同じ問題が生じて実用上使用できない。

また、米国特許4,755,316号には、HFC-134aと相溶性のあるポリグリコール系冷凍機油が開示されている。また、本発明者等は、HFC-134aとの相溶性が従来公知の冷凍機油と比較して大

幅に優れているポリグリコール系冷凍機油を先に開発し、既に出願している（特開平1-256594号公報、同1-271491号公報等）。しかしながら、ポリグリコール系油は、水の溶解性が高く、また電気絶縁性が劣るという問題を有することが判明した。

一方、家庭用冷蔵庫等の圧縮機に用いられる冷凍機油は、高い電気絶縁性が要求される。公知の冷凍機油のうち、最も高い絶縁性を有するものはアルキルベンゼンや鉱油であるが、前述のようにアルキルベンゼンや鉱油はHFC-134a等の非塩素系フロンとの相溶性がほとんどない。従って、HFC-134a等の非塩素系フロンとの高い相溶性と、高い絶縁性とを兼ね備えた冷凍機油は未だ出現していない。

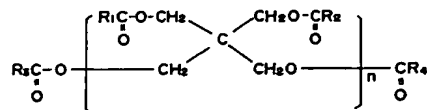
本発明者等は、上記要求に応え得る冷凍機油を開発すべく研究を重ねた結果、特定構造を有するエステルがHFC-134a等の非塩素系フロンとの相溶性に優れ、かつ高い電気絶縁性を有するものであり、さらに優れた潤滑特性を有することを発

出し、本発明を完成するに至った。

本発明は、特定構造を有するエステルを主成分とするHFC-134a等の非塩素系フロンとの相溶性に優れ、かつ高い電気絶縁性を有する非塩素系フロン冷凍機用潤滑油を提供することを目的とする。
[課題を解決するための手段]

すなわち、本発明は、

一般式



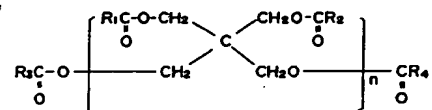
[式中、R₁～R₄は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数3～11の直鎖アルキル基、炭素数3～15の分枝アルキル基および炭素数8～12のシクロアルキル基よりなる群から選ばれる基を示し、直鎖アルキル基の割合は全アルキル基に対し80%以下、またnは1～3の整数を示す]

で表されるペンタエリスリトールエステルを主成

分とすることを特徴とする非塩素系フロン冷凍機用冷凍機油を提供するものである。

以下、本発明の内容をより詳細に説明する。

本発明の冷凍機油は、一般式



で表されるペンタエリスリトールエステルを主成分とするものである。上記式中、R₁～R₄は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数3～11、好ましくは3～7の直鎖アルキル基、炭素数3～15、好ましくは4～11の分枝アルキル基、および炭素数8～12、好ましくは8～8のシクロアルキル基よりなる群から選ばれる基を示している。なお、本発明でいうシクロアルキル基とは、アルキルシクロアルキル基も包含される。また、直鎖アルキル基の割合は全アルキル基に対し80%以下、好ましくは50%以下である。さらに、nは1～3の整数を示している。すなわち、上記式は、モノ

特開平3-200895 (4)

ペンタエリスリトールエステル、ジペンタエリスリトールエステルおよびトリペンタエリスリトールエステルを示している。上記条件を満たしていないペンタエリスリトールエステルを主成分として使用すると、非塩素系フロンとの相溶性が劣るため好ましくない。

R₁ ~ R₄ としては、具体的には例えば、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、iso-プロピル基、iso-ブチル基、iso-ペンチル基、iso-ヘキシル基、iso-ヘプチル基、iso-オクチル基、iso-ノニル基、iso-デシル基、iso-ウンデシル基、iso-ドデシル基、iso-トリデシル基、iso-テトラデシル基、iso-ペンタデシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、メチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、

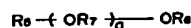
ブチルシクロヘキシル基、ペンチルシクロヘキシル基、ヘキシルシクロヘキシル基等が挙げられる。

本発明に用いられるペンタエリスリトールエステルは、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールまたはトリペンタエリスリトールとモノカルボン酸とのエステルであって、通常、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールまたはトリペンタエリスリトール、あるいはこれらの混合物と、上記したアルキル基を有するカルボン酸の1種または2種以上の混合物とを反応させることにより得られる。得られた生成物を精製して副生成物や未反応物を除去してもよいが、少量の副生成物や未反応物は、本発明の冷凍機油の優れた性能に悪影響を及ぼさない限り、存在していても支障はない。

本発明に用いられるペンタエリスリトールエステルとしては、上記式に示した構造を有する化合物であればどのようなものでも使用可能であるが、動粘度は100℃において2~150 cSt、好ましくは5~100 cStであるのが望ましい。

本発明の冷凍機油は、上記ペンタエリスリトールエステルを単独で用いてもよいが、必要に応じて他の冷凍機油基油を混合して使用することもできる。この基油として好ましいものとしては、以下のものが例示できる。

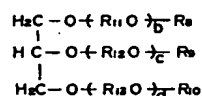
一般式



〔式中、R₅ および R₆ は水素または炭素数 1~18 のアルキル基を示し、R₇ は炭素数 2~4 のアルキレン基を示し、a は 5~70 の整数を示す〕

で表されるポリオキシアルキレングリコールまたはそのエーテル。

一般式

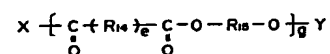


〔式中、R₈ ~ R₁₀ は水素または炭素数 1~18 のアルキル基を示し、R₁₁ ~ R₁₃ は炭素数 2

~4 のアルキレン基を示し、b ~ d は 5~7 の整数を示す〕

で表されるポリオキシアルキレングリコールグリセロールエーテル。

一般式



〔式中、X は -OR₁₆ または -O-R₁₇-O-C(=O)-R₁₈ で

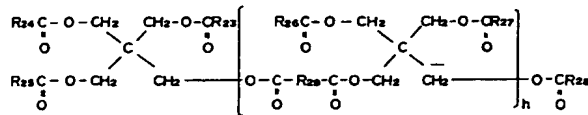
表される基、Y は $\text{C}(\text{R}_{19})_g$ または $\text{C}(\text{R}_{20})_h-\text{C}(\text{O})-\text{OR}_{21}$ で表される基をそれぞれ

示し、また R₁₄ および R₂₀ は炭素数 1~8 のアルキレン基、R₁₅ および R₁₇ は炭素数 2~18 のアルキレン基、R₁₆ および R₂₁ は炭素数 1~15 のアルキル基、R₁₉ および R₁₈ は炭素数 1~14 のアルキル基をそれぞれ示し、さらに e および f は 0 または 1 の数を、n は 0~30 の整数をそれぞれ示す〕

で表されるエステル。

特開平3-200895(5)

一般式



〔式中、 $\text{R}_{22} \sim \text{R}_{27}$ は炭素数 3～15のアルキル基を、 R_{28} は炭素数 1～8の2価の炭化水素基を示し、また h は 1～5の整数を示す〕
で表されるペンタエリスリトールジカルボン酸エステル。

これらの油は単独でも数種類組み合わせてもよい。なお、パラフィン系およびナフテン系の鉱油、ポリ α -オレフィン、アルキルベンゼン等の油も混合してよいが、この場合は非塩素系フロン溶液との相溶性が落ちる。

これらの基油の配合量は、本発明の冷凍機油の優れた性能を損なわない範囲であれば特に限定されるものではないが、ペンタエリスリトールエステルの割合が、冷凍機油全量に対し、通常50重量%超、好ましくは70重量%以上になるように配合

される。

本発明の冷凍機油組成物において、その耐摩耗性、耐荷重性をさらに改良するために、リン酸エステル、酸性リン酸エステル、酸性リン酸エステルのアミン塩、塩素化リン酸エステルおよび亜リン酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも1種のリン化合物を配合することができる。これらのリン化合物は、リン酸または亜リン酸とアルカノール、ポリエーテル型アルコールとのエステルあるいはこの誘導体である。具体的には、リン酸エステルとしては、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等が挙げられる。酸性リン酸エステルとしては、ジテトラデシルアシッドホスフェート、ジペンタデシルアシッドホスフェート、ジヘキサデシルアシッドホスフェート、ジヘプタデシルアシッドホスフェート、ジオクタデシルアシッドホスフェート等が挙げられる。酸性リン酸エステルのアミン塩としては、前記酸性リン酸エステルのメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブ

チルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン等のアミンとの塩が挙げられる。塩素化リン酸エステルとしては、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェート、ポリオキシアルキレン・ビス〔ジ(クロロアルキル)〕ホスフェート、トリス・クロロフェニルホスフェート等が挙げられる。亜リン酸エステルとしては、ジブチルホスファイト、トリブチルホスファイト、ジペンチルホスファイト、トリペンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、ジヘプチルホスファイト、トリヘプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、

ジノニルホスファイト、ジデシルホスファイト、ジウンデシルホスファイト、トリウンデシルホスファイト、ジドデシルホスファイト、トリドデシルホスファイト、ジフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト、トリクレジルホスファイト等が挙げられる。また、これらの混合物も使用できる。これらのリン化合物を配合する場合、冷凍機油全量に対し0.1～5.0重量%、好ましくは0.2～2.0重量%の割合で含有せしめることが望ましい。

また、本発明の冷凍機油において、その安定性をさらに改良するために、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、エポキシ化脂肪酸モノエステルおよびエポキシ化植物油からなる群より選ばれる少なくとも1種のエポキシ化合物を配合することができる。ここでいうフェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエーテルまたはアルキルフェニルグリシジルエーテルが例示できる。ここでいうアルキルフェニ

特開平3-200895 (6)

ルグリシジルエーテルとは、炭素数 1~18 のアルキル基を 1~3 個有するものであり、中でも炭素数 4~10 のアルキル基を 1 個有するもの、例えばブチルフェニルグリシジルエーテル、ペンチルフェニルグリシジルエーテル、ヘキシルフェニルグリシジルエーテル、ヘプチルフェニルグリシジルエーテル、オクチルフェニルグリシジルエーテル、ノニルフェニルグリシジルエーテル、デシルフェニルグリシジルエーテルが好ましい。グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、フェニルグリシジルエステル、アルキルグリシジルエステル、アルケニルグリシジルエステル等が挙げられ、好ましいものとしては、グリシジルベンゾエート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等が例示できる。

またエポキシ化脂肪酸モノエステルとしては、エポキシ化された炭素数 12~20 の脂肪酸と炭素数 1~8 のアルコールまたはフェノール、アルキルフェノールとのエステルが例示できる。特にエポキシステアリン酸のブチル、ヘキシル、ベンジル、

シクロヘキシル、メトキシエチル、オクチル、フェニルおよびブチルフェニルエステルが好ましく用いられる。

またエポキシ化植物油としては、大豆油、アマニ油、綿実油等の植物油のエポキシ化合物が例示できる。

これらのエポキシ化合物の中でも好ましいものは、フェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物およびエポキシ化脂肪酸モノエステルである。中でもフェニルグリシジルエーテル型エポキシ化合物がより好ましく、フェニルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテルおよびこれらの混合物が特に好ましい。

これらのエポキシ化合物を配合する場合、冷凍機油全量に対し 0.1~5.0 重量%、好ましくは 0.2~2.0 重量%の割合で含有せしめることが望ましい。

また、上記リン化合物とエポキシ化合物を併用してもよいことは勿論である。

さらに本発明における冷凍機油に対して、その

性能をさらに向上させるため、必要に応じて従来より公知の冷凍機油添加剤、例えば、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ビスフェノールA等のフェノール系、フェニル- α -ナフチルアミン、N,N-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン等のアミン系の酸化防止剤、ジチオリン酸亜鉛等の摩耗防止剤、塩素化パラフィン、硫酸化合物等の極圧剤、脂肪酸等の油性剤、シリコン系等の消泡剤、ベンゾトリアゾール等の金属不活性化剤等の添加剤を単独で、または数種組み合わせることも可能である。これらの添加剤の合計配合量は、通常、冷凍機油全量に対し、10 重量%以下、好ましくは 5 重量%以下である。

本発明のペンタエリスリトールエステルを主成分とする冷凍機油は、通常、冷凍機油として使用されている程度の動粘度および流動点を有していればよいが、低温時の冷凍機油の固化を防ぐためには流動点が-10℃以下、好ましくは-20℃~-80℃であることが望ましい。また、圧縮機との密封性を保つためには 100℃における動粘度が 2

cSt 以上、好ましくは 3 cSt 以上が望ましく、低温における流動性および気化器における熱交換の効率を考慮すると、100℃における動粘度が 150 cSt 以下、好ましくは 100 cSt 以下であるのが望ましい。

本発明の冷凍機油は、従来公知の冷凍機油に比べて非塩素系フロンとの相溶性が大幅に優れている。非塩素系フロンとしては、具体的には 1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC-184)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC-184a)、1,1-ジフルオロエタン(HFC-152a)、トリフルオロメタン(HFC-23)等が例示されるが、好ましいものは HFC-184a である。

また、本発明の冷凍機油は、非塩素系フロンとの高い相溶性、高い電気絶縁性を有するだけでなく、潤滑性が高く、吸湿性が低い優れた冷凍機油である。

本発明の冷凍機油は、往復動式や回転式の圧縮機を有するエアコン、除湿機、冷蔵庫、冷凍庫、冷凍冷蔵倉庫、自動販売機、ショーケース、化学

特開平3-200895 (7)

プラント等の冷却装置等に特に好ましく使用できるが、遠心式の圧縮機を有するものにも好ましく使用できる。

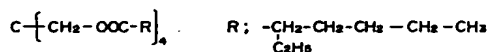
〔実施例〕

以下、実施例および比較例によって、本発明の内容を更に具体的に説明する。

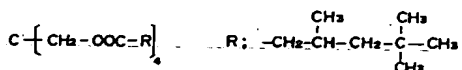
実施例1～7および比較例1～6

本実施例および比較例に用いた冷凍機油を以下に示す。

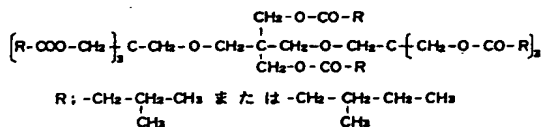
実施例1：ペンタエリスリトール（1mol）と2-エチルヘキサン酸（4mol）のテトラエステル。



実施例2：ペンタエリスリトール（1mol）と3,5,5-トリメチルヘキサン酸（4mol）のテトラエステル。



実施例3：ペンタエリスリトール（1mol）、3-メチルブタン酸（4mol）および3-メチルペンタン酸（4mol）のオクタエステルを30重量部混合したもの。



比較例1：ナフテン系鉱油（100℃の動粘度；5.2 cSt）。

比較例2：分岐鎖型アルキルベンゼン（100℃の動粘度；5.0 cSt）。

比較例3：ポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル（100℃の動粘度；5.4 cSt）。

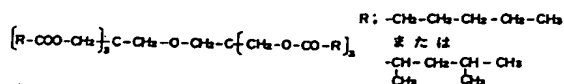
比較例4：ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル（100℃の動粘度；9.5 cSt）。

比較例5：ペンタエリスリトール（1mol）とn-ノナン酸（4mol）のテトラエステル。

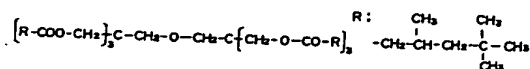
比較例6：ペンタエリスリトール（1mol）とヤシ油のテトラエステル。

実施例3：ペンタエリスリトール（1mol）と2-エチルヘキサン酸（2mol）および3,5,5-トリメチルヘキサン酸（2mol）のテトラエステル。

実施例4：ジペンタエリスリトール（1mol）とn-ヘキサン酸（3mol）および2,4-ジメチルペンタン酸（3mol）のヘキサエステル。



実施例5：ジペンタエリスリトール（1mol）、3,5,5-トリメチルヘキサン酸（3mol）のヘキサエステル。



実施例6：実施例1のエステルを50重量部、実施例5のエステルを50重量部混合したもの。

実施例7：実施例2のエステルを30重量部、実施例5のエステルを40重量部および下記のトリペ

本発明に関わる実施例1～7の冷凍機油の基油の性能評価のためにHFC-134aとの溶解性、絶縁特性およびファレックス摩耗試験を評価した。また、比較のために、従来から冷凍機油に使用されている鉱油、アルキルベンゼン、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルおよびポリプロピレングリコールジアルキルエーテルの試験結果を第1表に併記する。

（HFC-134aとの溶解性）

内径8mm、長さ220mmのガラス管に、実施例および比較例の試料油を0.2g採取し、さらに冷媒（HFC-134a）1.8gを採取してガラス管を封入する。このガラス管を所定の温度の低温槽または高温槽に入れ、冷媒と試料油が相互に溶解しているか、分離または白濁しているかを観察する。

（絶縁特性）

JIS C 2101 に準拠して25℃の試料油の体積抵抗率を測定した。

（FALEX摩耗試験）

特開平3-200895 (8)

A S T M D 2670 に準拠して、試料油の温度 100℃、150lb 荷重で、慣らし運転を 1 分行った後に、250lb の荷重の下に 2 時間運転し、テストジャーナルの摩耗量を測定した。

(吸湿性)

試料油 30g を 300cc ビーカーに採り、60℃、30% 湿度に保たれた恒温恒湿槽に 1 日間静置した後、カールフィッシャー法により水分を測定した。

表 1

実施例・比較例	動粘度 @ 100℃ (cSt)	HFC-134a の溶解性 溶解温度 (℃)	絶縁特性 @ 25℃ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	FALTEX 試験 ピン摩耗量 (μm)	吸湿性 80℃, 30% (%)
実施例 1	6.2	-27~CT *	4.1×10^{14}	27	0.19
実施例 2	11.5	-32~CT	3.8×10^{14}	25	0.19
実施例 3	8.1	-28~CT	4.0×10^{14}	26	0.19
実施例 4	10.0	<-70~CT	2.8×10^{14}	22	0.17
実施例 5	28.2	-7~75	3.0×10^{14}	19	0.15
実施例 6	11.8	-25~90	3.2×10^{14}	22	0.16
実施例 7	32.3	-5~86	2.4×10^{14}	18	0.13
比較例 1	5.2	不溶	—	—	—
比較例 2	5.0	不溶	—	—	—
比較例 3	5.4	<-70~96	3.8×10^{11}	40	1.91
比較例 4	9.5	-65~75	2.8×10^{11}	37	0.90
比較例 5	6.1	不溶	—	—	—
比較例 6	4.9	不溶	—	—	—

C.T: HFC-134a の溶解温度 (102℃)

第 1 表の実施例 1~7 が示すとおり、本発明による冷凍機油は、比較例 1~2 および 5~6 に比べ HFC-134a に対する冷媒溶解性が非常に優れている。

比較例 5 のように酸側のアルキル基がすべて直鎖であると溶解性は悪い。また、比較例 6 のような従来から潤滑油、冷凍機油等に使用されているペンタエリスリトールと天然油脂とのテトラエステルも冷媒の溶解性が悪い。

比較例 3~4 に示すようにポリアルキレングリコールは冷媒溶解性は優れているものの絶縁特性が悪く密閉型のコンプレッサーには使用できない。また、比較例 3~4 に示すアルキレングリコール類は、実施例 1~7 の 5~10 倍の水分吸湿量があり、電気絶縁性、アイスショック、耐摩耗性、安定性等の点で各実施例よりも劣る。

また、ファレックスによる摩耗試験においても実施例 1~7 は、比較例 3~4 に比べて同等ないしはそれ以上であることがわかる。

[発明の効果]

以上の説明と実施例によって明らかのように、この発明の冷凍機油は、水素含有フロン用冷凍機における使用に相当するものであり、密着型コンプレッサーに不可欠な電気絶縁性に優れていると共に耐摩耗性、非吸湿性にも優れた冷凍機油である。

特許出願人 日本石油株式会社

代理人 弁理士 伊東辰雄

代理人 弁理士 伊東哲也

特開平3-200895 (9)

第1頁の続き

⑤Int. Cl. ³

識別記号

庁内整理番号

//(C 10 M 169/04
107:32
107:34
105:38
105:42
137:02
137:04
129:66
105:18
129:18)
C 10 N 40:30

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成10年(1998)9月8日

【公開番号】特開平3-200895

【公開日】平成3年(1991)9月2日

【年通号数】公開特許公報3-2009

【出願番号】特願平1-341244

【国際特許分類第6版】

C10M 105/38

169/04

//C10M 169/04

107:32

107:34

105:38

105:42

137:02

137:04

129:66

105:18

129:18)

C10N 40:30

【F I】

C10M 105/38

169/04

手 続 補 正 書

平成8年12月26日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成1年特許願第341244号

2. 補正をする者

事件との関係 特許出人

住所 東京都港区西新橋一丁目3番12号

名称 (444) 日本石油株式会社

代表者 大澤 秀次郎

3. 代理人 〒105

住所 東京都港区虎ノ門二丁目8番1号虎ノ門電気ビル

電話 03(3501)9370

氏名 (6899) 弁護士 伊東辰雄



4. 補正命令の日付

自発補正

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第25頁第5行の“化学式”と“比較例1”の間に以下の実施例を追加する。

『実施例8

実施例1のエステルに、フェニルグリシジルエーテルを全量基準で、0.5重量%添加したもの。

実施例9

実施例2のエステルに、sec ブチルフェニルグリシジルエーテルを全量基準で、0.5重量%添加したもの。

実施例10

実施例3のエステルに、グリシジル1, 1-ジメチルオクタノエートを全量基準で、0.5重量%添加したもの。

実施例11

実施例4のエステルに、ドデシルフェニルグリシジルエーテルを全量基準で、0.5重量%添加したもの。

実施例12

実施例5のエステルに、tert-ブチルフェニルグリシジルエーテルを全量基準で、0.5重量%添加したもの。

実施例13

実施例6のエステルに、エポキシ化大豆油を全量基準で、0.5重量%添加したもの。

実施例14

実施例7のエステルに、エポキシ化ステアリン酸ブチルを全量基準で、0.5重量%添加したもの。』

—(2) 明細書第26頁第1行の“実施例1〜7”を「実施例1〜14」に訂正する。

(3) 明細書第27頁第8行の後に以下の文章を追加する。

『(熱的・化学的安定性試験)

JIS K 2211 4.9に準拠し、250℃、168時間の条件で、HFC-134aとのシールドチューブ試験を行ない、試験後の油の色相および触媒の表面状態を観察した。』

(4) 明細書第28頁の「第1表」を別添の通り訂正する。

第 1 表

実施例・ 比較例	動粘度 @100℃ (cSt)	HFC-134a との溶解性 (℃)	絶縁特性 @15℃ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	FALEX ピン摩耗量 (mg)	吸湿性 60℃, 30% (%)	熱的・化学的安定性試験			
						色	触媒外観		
							銅	鉄	アルミ
実施例 1	6.2	-27~CT*	4.1×10^{14}	27	0.19	4	変化なし	光沢減少	変化なし
実施例 2	11.5	-32~CT	3.8×10^{14}	25	0.19	4	変化なし	光沢減少	変化なし
実施例 3	8.1	-28~CT	4.0×10^{14}	26	0.19	5	変化なし	光沢減少	変化なし
実施例 4	10.0	<-70~CT	2.8×10^{14}	22	0.17	5	変化なし	光沢減少	変化なし
実施例 5	28.2	-7~75	3.0×10^{14}	19	0.15	3	変化なし	光沢減少	変化なし
実施例 6	11.8	-25~90	3.2×10^{14}	22	0.16	3	変化なし	光沢減少	変化なし
実施例 7	32.3	-5~86	2.4×10^{14}	18	0.13	4	変化なし	光沢減少	変化なし
実施例 8	6.2	-27~CT	4.2×10^{14}	26	0.19	1	変化なし	変化なし	変化なし
実施例 9	11.5	-32~CT	3.8×10^{14}	25	0.20	1	変化なし	変化なし	変化なし
実施例 10	8.1	-28~CT	3.9×10^{14}	26	0.18	1	変化なし	変化なし	変化なし
実施例 11	10.0	<-70~CT	2.9×10^{14}	21	0.18	1	変化なし	変化なし	変化なし
実施例 12	28.2	-7~75	3.0×10^{14}	19	0.16	1	変化なし	変化なし	変化なし
実施例 13	11.8	-25~90	3.1×10^{14}	21	0.16	1	変化なし	変化なし	変化なし
実施例 14	32.3	-5~86	2.4×10^{14}	19	0.12	1	変化なし	変化なし	変化なし
比較例 1	5.2	不溶	—	—	—	—	—	—	—
比較例 2	5.0	不溶	—	—	—	—	—	—	—
比較例 3	5.4	<-70~96	3.3×10^{11}	40	1.31	—	—	—	—
比較例 4	9.5	-65~75	2.8×10^{11}	37	0.90	—	—	—	—
比較例 5	6.1	不溶	—	—	—	—	—	—	—
比較例 6	4.9	不溶	—	—	—	—	—	—	—